

# 誘電体薄膜の形成と機能性に関する研究

## 高濃度ゾルゲル法によって調製したBaTiO<sub>3</sub>ゲルへの超音波照射の効果

有村雅司\*<sup>1</sup> 牧野晃久\*<sup>1</sup> 山下洋子\*<sup>2</sup> 藤吉国孝\*<sup>2</sup> 桑原誠\*<sup>3</sup>

### Study on Preparation and Functional Estimations of Dielectric Thin Films.

Effect of Sonication on BaTiO<sub>3</sub> Gels Prepared by Sol-gel Method Using High Concentration of Precursor.

Masashi Arimura, Teruhisa Makino, Yoko Yamashita, Kunitaka Fujiyoshi, Makoto Kuwabara

高濃度のバリウム、チタンアルコキシド溶液を出発原料として用いる高濃度ゾルゲル法は、結晶化したBaTiO<sub>3</sub>のナノ粒子を室温で調製することができる優れたナノ粒子合成技術である。しかし、残留有機物やOH基が存在するために、非加熱ではBaTiO<sub>3</sub>本来の誘電特性が得られていない。近年、超音波エネルギーをセラミックスの合成プロセスに応用した研究が行われており、ゾルゲル法において超音波を用いた場合、ゲル化が著しく促進され、また残留有機物等が減少することが知られている。本研究では、BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子の更なる結晶性の向上を目的として、高濃度ゾルゲル法によって調製したBaTiO<sub>3</sub>ゲルへ超音波照射を行い、その有効性について検討を行った。その結果、超音波照射を行うことでゲルの結晶化が著しく促進され、また、BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子のサイズが均一化することが判明した。

#### 1 はじめに

携帯電話を始めとする電子機器では、小型化、機能集積化の更なる要求が高まっており、この要求に応えるため電子機器に使用される積層セラミックコンデンサは、一層の小型化、高容量化が必要とされている。現在、積層セラミックコンデンサの誘電体層1層の厚みは、1μmまで薄くなっているが、今後はサブミクロンオーダーとなることが予想されており、ナノオーダーの原料粉末の調製方法、サブミクロンオーダーの誘電体層形成技術の確立が急務とされている。これらのことから、誘電体層の主原料であるチタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>) に関しては、ナノ粒子調製方法や薄膜形成技術等、様々な方面から精力的に研究がなされている<sup>1), 2)</sup>。

高濃度ゾルゲル法は、従来のゾルゲル法より高濃度のバリウムとチタンのアルコキシド溶液を出発原料として用いることで、結晶化したBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子を室温で調製できる方法である。著者らはこれまで同法によって得た結晶性ナノ粒子を用いてBaTiO<sub>3</sub>薄膜の作製を行っているが<sup>3)</sup>、結晶性ナノ粒子には残留有機物やOH基が含まれているために低温熱処理では十分な誘電特性が得られないという欠点があった<sup>4)</sup>。一方、近年、超音波エネルギーを化学反応に応用したソノケミスト

リーの研究が行われている。ここでは合成段階において超音波を照射することで化学反応が著しく促進される、あるいは通常では起こらない反応が誘起される効果があること、また一般的なゾルゲル法において超音波を用いた場合、ゲル化が著しく促進され、残留有機物等が減少することが知られている<sup>5), 6), 7)</sup>。

そこで本研究では、BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子の結晶性の向上を目的として、高濃度ゾルゲル法によって調製したBaTiO<sub>3</sub>ゲルへ超音波照射を行い、その有効性について検討を行った。

#### 2 実験方法

##### 2-1 アモルファスBaTiO<sub>3</sub>ゲルの調製

図-1にアモルファスBaTiO<sub>3</sub>ゲルの調製のフローチャートを示す。まず、等モルのバリウムジエトキシド(高純度化学研究所製)とチタンテトライソプロポキシド(高純度化学研究所製)を、乾燥室素雰囲気中においてメタノールと2-メトキシエタノールの混合溶媒へ溶解させて、1.0mol/Lの前駆体溶液を調製した。前駆体溶液を-30℃まで冷却した後、攪拌しながら水/メタノール混合溶媒(体積比1:1)を滴下し加水分解を行った。水/メタノール混合溶液の滴下量は、水の添加量が前駆体溶液中のTiに対して16倍モルとなるようにした。加水分解終了後、30℃まで加熱することでアモルファスBaTiO<sub>3</sub>ゲルを得た。

\*1 機械電子研究所

\*2 化学繊維研究所

\*3 東京大学

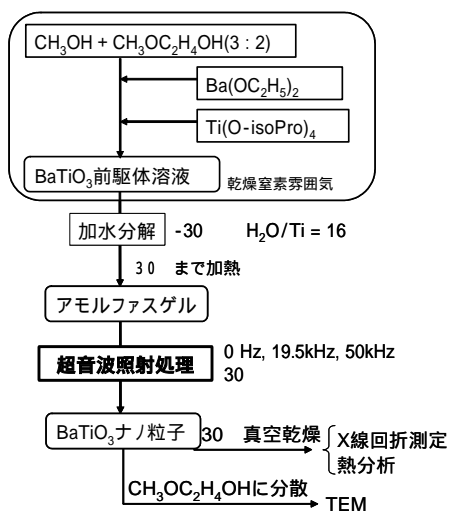


図-1 超音波照射によるナノ粒子調製プロセス

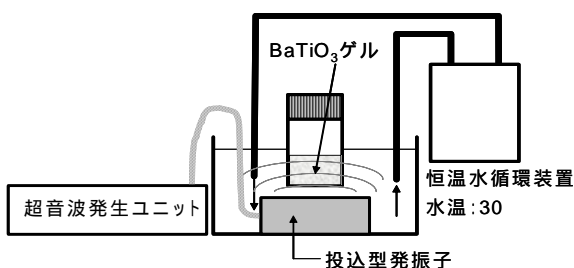


図-2 超音波照射の概略図

## 2-2 アモルファスBaTiO<sub>3</sub>ゲルへの超音波照射

図-2 に超音波照射の概略図を示す。超音波発生装置には、投込型の発振子を有する超音波発生器（カイジョー製，TA - 4021）を使用した。

アモルファスBaTiO<sub>3</sub>ゲルが入った密閉容器を投込型発振子が設置された水槽中に配置し、水槽中の水を介して間接的に超音波照射を行った。超音波発振周波数は 19.5、50kHz、及び比較のための超音波照射を行わない 0Hzとした。超音波照射時の水槽の温度は、30一定となるように恒温水循環装置によって調整した。

## 2-3 試料評価

所定時間の超音波照射を行ったゲルの一部を、真空中 30 で約 24 時間乾燥させた後、結晶性の評価及び熱分析を行った。結晶性の評価は X 線回折測定装置（XRD，理学電機製，RINT2500V），熱分析は示差熱重量同時測定装置（TG - DTA，セイコー電子工業製，TG - DTA320）を用いて行った。

BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子の透過型電子顕微鏡（TEM，フィリップス製，TECNAI - 20）による観察は、超音波照射を行ったゲルの一部を 2 - メトキシエタノール中に分散させたものについて行った。

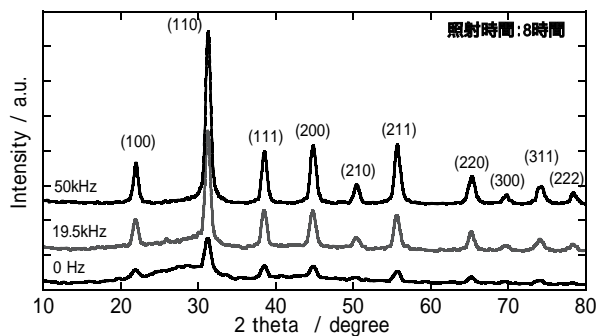


図-3 超音波照射を行ったゲルの XRD パターン

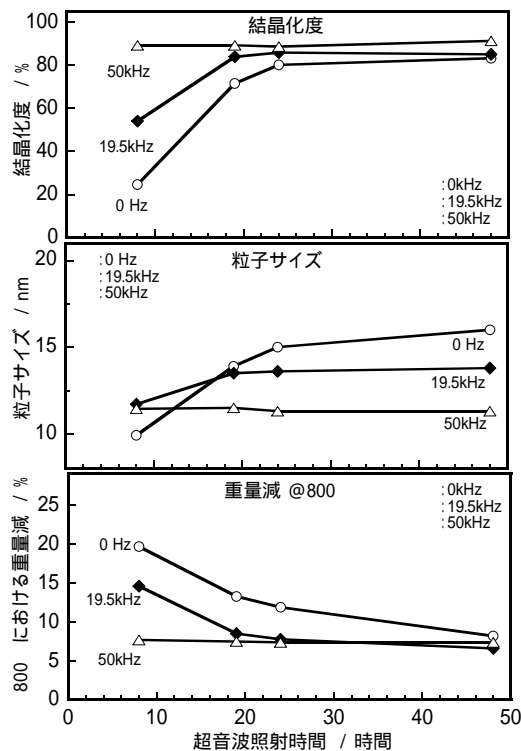


図-4 超音波照射による結晶化度（上段）、粒子サイズ（中段）及び熱重量減（下段）の経時変化

## 3 結果と考察

### 3-1 結晶性への超音波照射効果

図-3 に超音波照射を 8 時間行ったゲルの XRD パターンを示す。超音波発振周波数が増加すると共に BaTiO<sub>3</sub> の回折ピーク強度が増加していることから、超音波照射を行うことで結晶化が促進していると考えられる。そこで、XRD パターンから結晶化度の算出を行い<sup>8)</sup>、超音波照射時間に対してプロットを行った（図-4（上段））。ゲルの結晶化度は、超音波の周波数に関係なく 80% 以上に到達するが、その時間は周波数によって異なっていた。結晶化度 80% 以上に到達する時間は、0Hz（照射なし）では約 24 時間、19.5kHz では約 20 時間を要した。一方、50kHz の場合、8 時間で既に 80% 以上の結晶化度

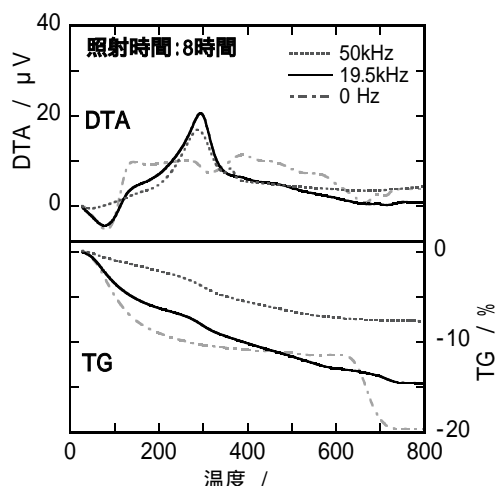


図-5 超音波照射を行ったゲルの熱分析結果  
上段：温度差 (DTA), 下段：重量減 (TG)

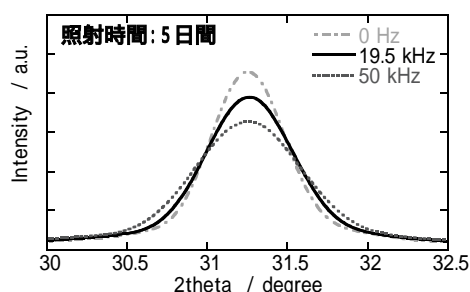


図-6 超音波照射を行ったゲルの(110)XRD ピーク

に到達している。これらのことから、超音波照射を行うことでゲルの結晶化が促進され、また、周波数が高いほど短時間で結晶化が行えることが判明した。

図-5に超音波照射を8時間行ったゲルの熱分析結果を示す。周波数 0Hz照射の場合、結晶化が不十分であるために、650 付近に中間体の分解と考えられる吸熱を伴う重量減が確認できる<sup>9)</sup>。一方、19.5、50kHz照射では結晶化度が高いことから、なだかな重量減となっている。800 における重量減は、周波数が高いほど減少していることから、残留有機物等の未反応成分は周波数の増加に伴って減少すると考えられる。図-4(下段)に超音波照射を行ったゲルの 800 における重量減の経時変化を示す。重量減の経時変化は、結晶化度の経時変化と同様に、長時間の照射を行うことで超音波の周波数に関係なく 10%以下となるが、10%以下に到達する時間は周波数が高いほど短くなっていた。このことより、照射する超音波の周波数が高いほど短時間で残留有機物の除去が行えることが判明した。

### 3-2 粒子サイズへの超音波照射効果

図-6 に 5 日間超音波照射を行い十分に結晶化した BaTiO<sub>3</sub>ゲルの(110)X線回折ピークを示すが、超音波の

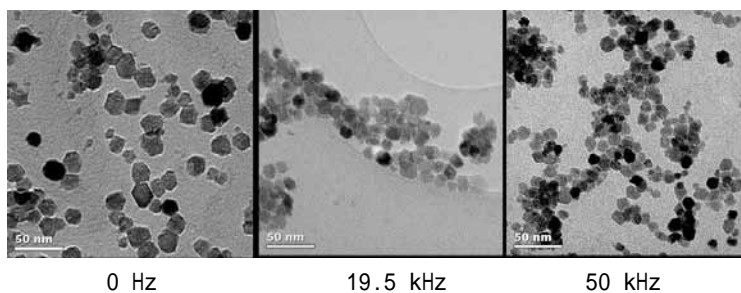


図-7 ナノ粒子の TEM 像 (超音波照射時間：5 日間)

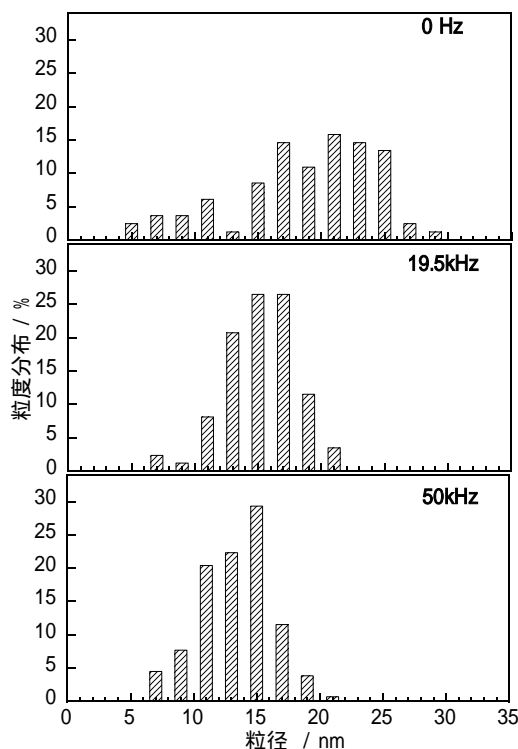


図-8 超音波照射によって調製したナノ粒子の粒度分布  
上段：0 Hz, 中段：19.5kHz, 下段：50kHz

周波数によって明確な半値幅の違いが確認できる。ここで、(110) X線回折ピークの半値幅から Scherrer の式によって粒子サイズの算出を行い、超音波の照射時間に対してプロットを行った (図-4 (中段))。この図から、結晶化が進行している段階 (結晶化度 80%以下) では照射時間とともに粒子が成長し、結晶化度が 80%以上の十分に結晶化した段階では、粒子サイズは照射時間に依存せずほぼ一定となることが分かる。そのときの粒子サイズは周波数によって異なり、発振周波数が 0、19.5、50kHz と増加するにつれて粒子サイズは約 15、12.5、10nm と減少している。この傾向は図-7 に示す TEM 写真からも確認できる。これらのことは、超音波の発振周波数を操作することで、結晶化したゲルの粒子サイズの制御が可能であることを示唆している。

### 3-3 ナノ粒子の粒度分布への超音波照射効果

TEM観察結果から求めたナノ粒子の粒度分布を図-8に示す。19.5, 50kHzの超音波を照射したゲルの粒度分布は, 0Hzの場合と比較して分布が狭くなり, また粒径のピーク値が微細側にシフトしている。表-1にTEM観察結果から求めたナノ粒子の平均粒径, 標準偏差及び変動係数を示す。変動係数とは, 標準偏差を平均粒径で除した値であり, 粒子サイズの均一性の指標となる値である。変動係数は, 0Hzでは0.30であったのに対して, 19.5, 50kHzでは約0.2に減少している。変動係数が小さいほどサイズの均一性が高いことを示すことから, 超音波照射を行うことで粒子サイズの均一性が向上していることが分かる。これらのことから, 超音波照射を行うことで, 粗大な粒子の成長が抑制されて, BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子の均一性が向上すると考えられる。平均粒径は, X線回折測定の結果からScherrerの式によって算出した粒子サイズと比較して若干大きな値となっているが, サイズの周波数依存性はX線回折から求めた結果と同様の傾向を示している。

表-1 ナノ粒子の平均粒径, 標準偏差及び変動係数

周波数	0 Hz	19.5 kHz	50 kHz
平均粒径	19 nm	15 nm	13 nm
標準偏差 ( )	5.7 nm	2.9 nm	2.9 nm
変動係数 (CV)	0.30	0.19	0.22

### 4 まとめ

本研究では, BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子の結晶性の向上を目的として, 高濃度ゾルゲル法によって調製したBaTiO<sub>3</sub>ゲルに超音波照射を行い, その有効性について検討を行った結果, 以下のことが明らかとなった。

- ・ゲルの結晶化は, 超音波照射を行うことで著しく促進され, 発振周波数の増加とともに結晶化の速度は増加する。
- ・超音波照射を行うことで, ナノ粒子のサイズの均一化が図られる。
- ・ナノ粒子の平均粒径は超音波の発振周波数が増加するにつれて減少していることから, 超音波の発振周波数を操作することで粒子サイズの制御が可能であると予想される。

### 5 参考文献

- 1) Y. Takeshita, K. Shiratsuyu, H. Takagi and Y. Sakade: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, p. 5870 (1997)
- 2) 松田弘文, 水島哲郎, 桑原誠: J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 107, No. 3, p. 290 (1999)
- 3) 桑原誠, 倉田奈津子, 緒方道子, 山下洋子, 有村雅司: セラミックス, Vol. 36, No. 6, pp. 415-416 (2001)
- 4) 藤吉国孝, 有村雅司, 牧野晃久, 山下洋子: 福岡県工業技術センター研究報告, No. 13, p. 29 (2003)
- 5) S. Yamabi, H. Imai: J. Mater. Chem., Vol. 12, p. 3773 (2002)
- 6) H. Sekiguchi, Y. Saita: J. Chem. Engineering of Japan, Vol. 34, No. 8, p. 1045 (2001)
- 7) 榎本尚也, 執行康成, 上原雅人, 北条純一: 日本セラミックス協会年會秋期シンポジウム講演予稿集, Vol. 2002F, p. 265 (2002)
- 8) 有村雅司, 山下洋子, 藤吉国孝, 倉田奈津子, 桑原誠: 福岡県工業技術センター研究報告, No. 12, p. 128 (2002)
- 9) H. Shimooka, S. Kohiki: J. Ceram. Soc. Japan, 106, p. 703 (1998)